

# MATERIAL COMPOSITES AND THE CONTINUOUS PRODUCTION THEREOF

Veröffentlichungsnr. (Sek.)  WO9723916  
Veröffentlichungsdatum : 1997-07-03  
Erfinder : CLAUSS JOACHIM (DE); BOENSEL HARALD (DE); DECKERS GREGOR (DE);  
FRANK GEORG (DE); SCHNELLER ARNOLD (DE); WITTELER HELMUT (DE)  
Anmelder :: HOECHST AG (DE); CLAUSS JOACHIM (DE); BOENSEL HARALD (DE);  
DECKERS GREGOR (DE); FRANK GEORG (DE); SCHNELLER ARNOLD (DE);  
WITTELER HELMUT (DE)  
Veröffentlichungsnummer :  DE19548422  
Aktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) WO1996EP05791 19961220  
Prioritätsaktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE19951048422 19951222  
Klassifikationssymbol (IPC) : H01M  
Klassifikationssymbol (EC) : H01M8/10B2, C25B9/00H2B, H01G9/00D, H01M4/86, H01M4/88, H01M8/10E2  
Korrespondierende Patentschriften

## Bibliographische Daten

The invention relates to continuously produced material composites, with a uniform degree of production quality, containing (a) at least one layer which contains ion-conducting and/or electron-conducting material and (b) at least one layer which contains one or a plurality of other functional materials which come into close contact with an electron-conducting and/or ion-conducting layer. The relative extent of fluctuation of at least one composite property  $\Delta x/x$ , selected from the following group: thickness of the material composite, direct current conductivity, alternating current capacity and surface roughness, is  $< 25\%.$  In particular, the material composites have, optionally after conversion into a membrane-electrode assembly, in a fuel cell at maximum power a level of fluctuation in the electrical power  $\Delta P_0$  which is low in comparison with the electrical power  $P_0$ ,  $\Delta P_0/P_0$  preferably being  $< 25\%.$  The application also relates to a process for continuous production of material composites with a uniform level of production quality, in which at least one flat formation which contains ion-conducting or electron-conducting material is continuously conveyed and bonded in electrical contact to at least one other formation or material which contains another functional material.

Daten aus der [esp@cenet](mailto:esp@cenet) Datenbank -- 12

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 195 48 422 A 1

⑪ Int. Cl. 8:  
**H 01 M 4/88**  
H 01 M 4/94  
B 32 B 27/28  
B 32 B 15/08  
B 29 C 41/08  
// B29L 31:14

⑪ Aktenzeichen: 195 48 422.3  
⑫ Anmeldetag: 22. 12. 95  
⑬ Offenlegungstag: 11. 9. 97

DE 195 48 422 A 1

⑦1 Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:  
Bönsel, Harald, Dr., 65529 Waldems, DE; Clauß, Joachim, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Deckers, Gregor, Dr., 65929 Frankfurt, DE; Frank, Georg, Dr., 72074 Tübingen, DE; Schneller, Arnold, Dr., 64409 Messel, DE; Witteler, Helmut, Dr., 65929 Frankfurt, DE

⑦3 Entgegenhaltungen:  
DE 42 41 150 C1  
DE 29 51 965 C2  
DE-OS 16 71 485

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Materialverbunde und ihre kontinuierliche Herstellung

⑤5 Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde mit gleichmäßiger Fertigungsqualität enthaltend  
a. mindestens eine Schicht, die ionenleitendes und/oder elektronenleitendes Material enthält,  
b. mindestens eine Schicht, die eines oder mehrere weitere Funktionsmaterialien enthält, welche sich in innigem Kontakt zu einer elektronenleitenden und/oder ionenleitenden Schicht befinden, wobei die relative Schwankungsbreite mindestens einer Verbundeigenschaft  $\Delta x/x$ , ausgewählt aus der Gruppe: Dicke des Materialverbundes, Gleichstromleitfähigkeit, Wechselstromkapazität und Oberflächenrauhigkeit,  $< 25\%$  ist.

Insbesondere weisen die Materialverbunde, gegebenenfalls nach Oberführung in eine Membran-Elektroden-Einheit, in einer Brennstoffzelle am Leistungsmaximum eine Schwankungsbreite der elektrischen Leistung  $\Delta P_0$  auf, die klein ist gegenüber der elektrischen Leistung  $P_0$  und bevorzugt  $\Delta P_0/P_0 < 25\%$  ist.

Weiterhin betrifft die Anmeldung ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden mit gleichbleibender Fertigungsqualität, wobei mindestens ein flächiges Gebilde, das ionenleitendes oder elektronenleitendes Material enthält, kontinuierlich geführt und mit mindestens einem weiteren Gebilde oder Material kontaktiert und verbunden wird, das ein weiteres Funktionsmaterial enthält.

DE 195 48 422 A 1

## Beschreibung

Gegenstand dieser Erfindung sind kontinuierlich hergestellte Materialverbunde und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die erfindungsgemäßen Materialverbunde bestehen aus mehreren Funktionsmaterialien und werden, gegebenenfalls nach geeigneter Weiterverarbeitung, in elektrochemischen Zellen, beispielsweise Brennstoffzellen und Elektrolyseuren, eingesetzt.

Brennstoffzellen sind elektrochemische Apparate, in denen chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Eine besonders günstige Ausführungsform sind PEM-Brennstoffzellen (Polymer Electrolyte Membrane), deren Kernstücke Membran-Elektroden-Einheiten sind.

Membran-Elektroden-Einheiten enthalten mehrere Funktionsmaterialien und sind Materialverbunde im Sinne dieser Anmeldung. Unter Funktionsmaterialien werden allgemein elektronenleitende oder ionenleitende oder katalytisch aktive Materialien verstanden. Weitere Funktionsmaterialien sind beispielsweise Hydrophobierungsmittel, Gastransportmedien, Katalysatorträger, Stützstrukturen, Klebematerialien, Dichtungsmaterialien oder ähnliche Materialien.

Eine Membran-Elektroden-Einheit (MEA) zeigt folgenden Aufbau (Abb. 1): Eine Ionenleiterschicht (III) ist beidseitig in Kontakt mit Katalysatorschichten (II und IV), die ihrerseits in Kontakt stehen mit Elektronenleiterschichten (I und V). Die Schichten können mehrere Materialien enthalten, einen strukturierten Aufbau haben und sich gegebenenfalls wechselseitig teilweise durchdringen. Eine MEA kann zusätzlich zu den oben genannten Schichten noch weitere Schichten enthalten.

Materialverbunde sind allgemein vollständige und funktionsfähige Membran-Elektroden-Einheiten oder Vorprodukte für Membran-Elektroden-Einheiten, die mindestens aus zwei der genannten Funktionsmaterialien bestehen.

PEM-Brennstoffzellen zeichnen sich unter anderem durch niedrige Betriebstemperaturen, hohe Zuverlässigkeit und weitgehende Wartungsfreiheit aus. Dies sind einige der Vorteile, warum solche Brennstoffzellen bereits als Energieversorgungssysteme in der Raumfahrt eingesetzt wurden. Obwohl PEM-Brennstoffzellen seit längerem bekannt sind und ihre Leistungsfähigkeit erwiesen ist, werden sie bislang kaum kommerziell eingesetzt. Einer breiten kommerziellen Verwendung von PEM-Brennstoffzellen stehen u. a. die hohen Herstellungskosten und die schwankende Fertigungsqualität von Materialverbunden entgegen.

Die Kosten von Materialverbunden werden u.a. durch die verwendeten Materialien aber auch durch die kostenintensiven Herstellungsverfahren verursacht, die eine Vielzahl meist manueller und schwer automatisierbarer Arbeitsgänge enthalten, die einer rationellen und kostengünstigen industriellen Fertigung entgegenstehen.

Unter gleichbleibender Fertigungsqualität versteht man allgemein, daß wichtige physikalische und chemische Eigenschaften von verschiedenen Materialverbunden, die aus einer Fertigung stammen, gleich sind oder nur sehr geringen Schwankungen unterworfen sind. Gleichbleibende Fertigungsqualität kann auch bedeuten, daß wichtige physikalische und chemische Eigenschaften an verschiedenen äquivalenten Stellen eines Materialverbundes gleich sind oder nur sehr geringen Schwankungen unterworfen sind. Die relative Schwankungsbreite von Eigenschaften (von Materialverbund

zu Materialverbund bzw. innerhalb eines Materialverbundes) ist daher ein gutes Maß für die Fertigungsqualität von Materialverbunden.

Die Fertigungsqualität von Materialverbunden hängt maßgeblich von den verwendeten Herstellungsverfahren ab. Die mit den bekannten diskontinuierlichen Verfahren hergestellten Materialverbunde weisen oft hohe Schwankungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften an verschiedenen äquivalenten Stellen im Materialverbund auf. Ebenso unterscheiden sich verschiedene aus einer Fertigung stammende diskontinuierlich hergestellte Materialverbunde in ihren Eigenschaften. Die mit den erfundungsgemäßen kontinuierlichen Verfahren hergestellten Materialverbunde weisen eine gleichmäßige Fertigungsqualität mit oft sehr geringen Schwankungen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften im Materialverbund auf.

Die relative Schwankungsbreite  $\Delta x/x$  solcher Verbundeneigenschaften, z. B. Dicke des Materialverbundes, Gleichstromleitfähigkeit, Wechselstromkapazität, Gaspermeabilität und Oberflächenrauhigkeit, ist oft durch

20 Gleichstromleitfähigkeit, Wechselstromkapazität, Gaspermeabilität und Oberflächenrauhigkeit, ist oft durch einfache Messungen direkt überprüfbar. Die Schwankungsbreite  $\Delta x$  für einen Materialverbund ist bei einem geeigneten kontinuierlichen Herstellungsverfahren

25 klein gegenüber  $x$ , vorzugsweise gilt  $\Delta x/x < 25\%$ , bevorzugt  $\Delta x/x < 10\%$ , insbesondere  $\Delta x/x < 5\%$ . Die bekannten Membran-Elektrodeneinheiten, die über diskontinuierliche Verfahren hergestellt wurden, weisen eine hohe Schwankungsbreite  $\Delta x/x > 25\%$  bei minde-

30 stens einer der obengenannten relevanten Eigenschaften auf.

In Hinblick auf den angestrebten Einsatz von Materialverbünden in elektrochemischen Zellen, wie Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, direkt die Leistungsfähigkeit in einer solchen Anwendung zur Charakterisierung heranzuziehen; hier werden eine Vielzahl von Parametern gemeinsam erfaßt. In einigen Fällen hat es sich jedoch auch als sinnvoll erwiesen, die Schwankungsbreite einzelner Parameter in einem geeigneten Meßaufbau separat zu erfassen.

Für Materialverbunde, die eine vollständige Membran-Elektroden-Einheit darstellen, kann zum Beispiel das Leistungsverhalten in einer Brennstoffzelle zur Charakterisierung herangezogen werden. Man erhält in Abhängigkeit von Betriebsparametern (z. B. Temperatur  $T$ , Gasdrucke  $p$ ) eine Strom-Spannungs-Kennlinie, aus der die Leistung  $P$  als Funktion der Stromdichte  $I$  entnommen werden kann. An der Stelle des Leistungsmaximums  $P(I, T, p)/(I) = 0$  liefert ein solcher Materialverbund die elektrische Leistung  $P_0$ . Die Schwankungsbreite  $\Delta P_0$  für einen Materialverbund ist bei einem geeigneten kontinuierlichen Herstellungsverfahren klein gegenüber  $P_0$ , vorzugsweise gilt  $\Delta P_0/P_0 < 25\%$ , bevorzugt  $\Delta P_0/P_0 < 10\%$ , insbesondere  $\Delta P_0/P_0 < 5\%$ . Die bekannten Membran-Elektrodeneinheiten, die über diskontinuierliche Verfahren hergestellt wurden, weisen üblicherweise eine Schwankungsbreite  $\Delta P_0/P_0 > 25\%$  auf.

60 Für Materialverbunde, die Vorprodukte einer Mem-  
bran-Elektroden-Einheit darstellen, kann zum Beispiel  
in analoger Weise das Leistungsverhalten in einer Zelle  
zur Charakterisierung herangezogen werden, nachdem  
man sie in nachgeschalteten Schritten in Membran-  
65 Elektroden-Einheiten überführt hat. Diskontinuierlich  
hergestellte Materialverbunde, die (gegebenenfalls nach  
der Überführung in eine Membran-Elektroden-Einheit  
und Verwendung in einer Brennstoffzelle) eine Schwan-

kungsbreite der elektrischen Leistung  $P_0$  am Leistungsmaximum  $\Delta P_0/P_0 < 25\%$  aufweisen, sind bisher nicht bekannt.

Für Materialverbunde kann zum Beispiel die komplexe Impedanzspektroskopie zur Charakterisierung der Gleichförmigkeit herangezogen werden. Obwohl in vielen Fällen eine vollständige Interpretation der erhaltenen Spektren schwierig oder unmöglich ist, gestattet es diese Methode dennoch zuverlässig die Gleichförmigkeit von Materialverbunden nachzuweisen: die mit Hilfe der Impedanzspektroskopie erhaltenen Spektren werden quasi als Fingerabdruck eines jeweiligen Materialverbundes genommen und miteinander verglichen. Diese Methode bietet den Vorteil, daß auch Materialverbunde, die keine Membran-Elektroden-Einheiten sind, direkt untersucht werden können. Zudem bietet diese Methode den Vorteil, daß die Gleichförmigkeit auch innerhalb eines Materialverbundes nachgewiesen werden kann, z. B. indem ein Verbund in kleine Probestücke zerlegt und anschließend vermessen wird. Bei einer gleichmäßigen Fertigungsqualität sind die Abweichungen zwischen unterschiedlichen Proben gering. Bei diskontinuierlich hergestellten Materialverbunden weisen die Impedanzspektren verschiedener Verbunde mehr oder minder große Abweichungen voneinander auf.

Für Materialverbunde können weitere Methoden zur Charakterisierung der Gleichförmigkeit herangezogen werden. Die Messungen von Dicken, Gasdurchlässigkeiten, Gleichstrom- oder Wechselstromwiderständen und Oberflächeneigenschaften sind dem Fachmann geläufig. Eine geringe Schwankungsbreite der Eigenschaften spiegelt eine gleichmäßige Fertigungsqualität der Materialverbunde wider.

Obwohl kontinuierliche Fertigungsverfahren für viele kommerzielle Produkte als Stand der Technik bekannt sind und obwohl viele Membran-Elektroden-Einheiten und ihre Herstellungsverfahren veröffentlicht sind, war es bis jetzt nicht möglich, Membran-Elektroden-Einheiten oder ihre Vorprodukte mit einer gleichbleibenden Fertigungsqualität kontinuierlich herzustellen.

Es besteht daher die Aufgabe, kostengünstige Materialverbunde mit gleichbleibender Fertigungsqualität und geeignete Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen.

Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgaben und betrifft kontinuierlich hergestellte Materialverbunde mit gleichbleibender Fertigungsqualität enthaltend

- a. mindestens eine Schicht, die ionenleitendes und/oder elektronenleitendes Material enthält, und
- b. mindestens eine Schicht, die eines oder mehrere weitere Funktionsmaterialien enthält, welche sich in innigem Kontakt zu einer elektronenleitenden und/oder einer ionenleitenden Schicht befinden,

wobei die relative Schwankungsbreite mindestens einer Verbundeneigenschaft  $\Delta x/x$ , ausgewählt aus der Gruppe: Dicke des Materialverbundes, Gleichstromleitfähigkeit, Wechselstromkapazität und Oberflächenrauhigkeit,  $< 25\%$ , bevorzugt  $< 10\%$ , insbesondere  $< 5\%$  ist.

Ferner zeigen die erfundungsgemäßen kontinuierlich hergestellten Materialverbunde, gegebenenfalls nach Überführung in eine Membran-Elektroden-Einheit, in einer Brennstoffzelle eine Schwankungsbreite der elektrischen Leistung  $P_0$  am Leistungsmaximum von  $\Delta P_0/P_0 < 25\%$ .

Gegenstand dieser Anmeldung sind unterschiedliche Materialverbunde, z. B. Membran-Elektroden-Einhei-

ten (a), Membran-Elektroden-Halzeuge (b), beidseitig Katalysator-beschichtete Ionenleiter (c), einseitig Katalysator-beschichtete Ionenleiter (d) und Katalysator-beschichtete Elektronenleiter (e) (Abb. 2).

Weiterhin betrifft die vorliegende Anmeldung Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden mit gleichbleibender Fertigungsqualität, wobei mindestens ein flächiges Gebilde, das sogenannte Substrat, das ein Funktionsmaterial enthält, kontinuierlich geführt und mit mindestens einem weiteren Gebilde oder Material, das ein weiteres Funktionsmaterial enthält, dem sogenannten Belag, kontaktiert und verbunden wird.

Ein kontinuierliches Verfahren im Sinne dieser Anmeldung ist weiterhin ein Verfahren, bei dem gegebenenfalls der Zeitraum zwischen der Entnahme zweier endlicher Produkte deutlich kleiner ist als der Zeitraum, der zur Herstellung jedes einzelnen endlichen Produktes benötigt wird. Auch Verfahren, die diskontinuierliche Schritte enthalten, sind kontinuierliche Verfahren, sofern mindestens ein Teilschritt kontinuierlich erfolgt.

Mittels Transport- und Zuführleinrichtungen wird beispielsweise ein flächiges, Funktionsmaterial enthaltendes Gebilde (Substrat) kontinuierlich geführt und mit mindestens einem weiteren, Funktionsmaterial enthaltendem Material (Belag) kontaktiert und verbunden.

Der Belag kann als flächiges Gebilde kontinuierlich zugeführt werden, das mit dem flächigen Substrat laminiert, geklebt oder sonstwie geeignet verbunden wird. Der Belag kann u. a. als Lösung, Dispersion, Paste oder Feststoffpulver zugeführt werden und u. a. durch Laminier-, Naßbeschichtungs- oder Druckverfahren mit dem Substrat geeignet verbunden werden. Voraussetzung für eine kontinuierliche Fertigung von Materialverbunden ist, daß mindestens eine Komponente als flächiges Gebilde geführt wird, zum Beispiel mittels einer geeigneten Anordnung von Rollen, Walzen oder sonstiger Transportvorrichtungen.

Insbesondere betrifft die vorliegende Anmeldung folgende Materialverbunde: Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde enthaltend

- a. mindestens eine mittig angeordnete gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und mindestens zwei gasdurchlässige Schichten, die elektronenleitende Materialien enthalten, und
- b. mindestens zwei Schichten, die als weitere Funktionsmaterialien katalytisch aktive Materialien enthalten, welche sich in innigem Kontakt sowohl zu einer elektronenleitenden Schicht als auch zu einer ionenleitenden Schicht befinden (Abb. 1);

sowie kontinuierlich hergestellte Materialverbunde enthaltend

- a. eine gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und eine gasdurchlässige Schicht, die elektronenleitendes Material enthält, und
- b. eine Schicht, die als weiteres Funktionsmaterial katalytisch aktives Material enthält, welches sich in innigem Kontakt zu einer elektronenleitenden und/oder ionenleitenden Schicht befindet (Abb. 1a);

sowie kontinuierlich hergestellte Materialverbunde enthaltend

- a. eine mittig angeordnete gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und

b. zwei Schichten, die katalytisch aktive Materialien enthalten, welche sich in innigem Kontakt mit ionenleitendem Material befinden (Abb. 10a); sowie kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach enthaltend

a. eine gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und

b. eine Schicht, die katalytisch aktives Material enthält (Abb. 9a); und

kontinuierlich hergestellte Materialverbunde enthaltend

a. eine gasdurchlässige Schicht, die elektronenleitendes Material enthält, und

b. eine Schicht, die katalytisch aktives Material enthält (Abb. 8a).

Für die genannten Materialverbunde sind jeweils verschiedene kontinuierliche Fertigungsverfahren möglich. Bevorzugt sind hierbei Verfahren, bei denen Ionenleiter oder Elektronenleiter als flächige ausgedehnte Gebilde kontinuierlich gefördert werden. Als solche flächige ausgedehnte Substrate kommen zum Beispiel unverstärkte oder verstärkte dichte Filme in Frage, die ionenleitendes Materialien enthalten. Ebenfalls als flächige ausgedehnte Substrate kommen u. a. Gewebe, Vliese und Papiere in Frage, die elektronenleitende Materialien enthalten. Ebenfalls als flächige ausgedehnte Substrate sind flächige endliche Stücke, die elektronenleitende Materialien enthalten, geeignet, sofern sie auf einem flächigen ausgedehnten Träger kontinuierlich gefördert werden können. Abb. 3 zeigt schematisch Beispiele von flächigen ausgedehnten Gebilden, die bevorzugt für eine kontinuierliche Förderung geeignet sind.

Flächige Gebilde, die insbesondere für das erfundungsgemäße kontinuierliche Verfahren geeignet sind, sind beispielsweise Elektronenleiter I oder V, z. B. a) als ungeträgtes, flächiges ausgedehntes Gebilde ( $I_0$  oder  $V_0$ ) oder b) als geträgtes, endliches Gebilde ( $I_T$  oder  $V_T$ ) auf flächigem ausgedehntem Träger T oder Ionenleiter III, zum Beispiel c) als unverstärktes, flächiges ausgedehntes Gebilde ( $III_0$ ) oder d) als verstärktes flächiges ausgedehntes Gebilde ( $III_T$ ) mit mittig eingebrachter Stützstruktur S (Abb. 3).

Es können auch Materialverbunde als Substrat oder Belag eingesetzt werden, sofern sie als flächige Gebilde vorliegen. Solche Materialverbunde können getrennt (kontinuierlich oder diskontinuierlich) hergestellt werden sein oder auch in einem Arbeitsgang kontinuierlich erzeugt werden.

Erfundungsgemäß verwendbare Funktionsmaterialien sind z. B. ionenleitende Materialien, elektronenleitende Materialien und katalytisch aktive Materialien. Ebenfalls können Hydrophobierungsmittel, Katalysatorträger, Stützstrukturen, flächige Träger, Klebematerialien oder Dichtungsmaterialien sowie weitere ähnliche Funktionsmaterialien in den Materialverbunden enthalten sein.

Als elektronenleitende Materialien werden für die beanspruchten Materialverbunde Kohlenstoff in leitfähigster Modifikation, bevorzugt als Graphit, Ruß, Aktivkohle, Vulkanruß, karbonisierte oder graphitierte Pulver, Granulat, Papiere, Fasern, Vliese, Filze, Gewebe und Verbundstrukturen oder Metalle, bevorzugt Edelstahl, Nickel und Titan, bevorzugt als Pulver, Granulat, Papiere, Fasern, Vliese, Gewebe, Sinterplatten oder Kombinationen derselben eingesetzt.

Gegebenenfalls werden die elektronenleitenden Materialien oder die Materialverbunde, die elektronenlei-

tende Materialien enthalten, einer Konditionierung unterworfen. Eine solche Konditionierung kann dazu dienen, den Kontakt zwischen elektronenleitenden Partikeln oder Strukturen zu verbessern und dadurch den elektrischen Widerstand zu senken, die Durchlässigkeit für Gase oder Wasser zu erhöhen oder die Anbindung an katalytisch aktive Materialien oder ionenleitende Materialien zu optimieren. Ein solcher Konditionierungsschritt kann u. a. Pressen, Tempern, Wässern, Quellen und Trocknen umfassen.

Elektronenleitende Materialien werden oft als poröse Flächengebilde oder dünne Schichten für gasdurchlässige Gebilde in Materialverbunden eingesetzt. Bevorzugt verwendet werden zum Beispiel Flächengebilde, die eine elektrische Leitfähigkeit  $> 0,01 \mu\text{m}$  aufweisen und eine Porosität von 10% bis 90% besitzen, die einen ausreichenden diffusiven Gastransport in elektrochemischen Anwendungen zuläßt.

Elektronenleitende Materialien werden oft auch als Pulver oder Granulat eingesetzt, sofern sie im Meteralverbund elektrische Leitfähigkeit und gute Gasdiffusionseigenschaften aufweisen. Elektronen leitende Materialien können u. a. als fluide Zubereitungen (z. B. als Dispersionen) eingesetzt werden. Elektronenleitende Materialien können mit einer leitfähigen Schutzschicht (z. B. aus Gold) überzogen sein.

Katalytisch aktive Materialien sind z. B. Stoffe, die (direkt oder nach chemischer Umwandlung) die Fähigkeit zur Katalyse elektrochemischer Reaktionen aufweisen. Auch ein Material, das selbst noch nicht katalytisch wirkt, aber nach chemischer Umsetzung (z. B. Reduktion) als Katalysator fungiert, ist ein katalytisch aktives Material. Bevorzugte katalytisch aktive Materialien sind solche, die nach einer geeigneten Konditionierung die Reaktionen  $H_2 2 H^+ + 2 e^-$  und/oder  $2 e^- + \frac{1}{2} O_2 O^{2-}$  und/oder  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 H_2O$  und/oder  $CH_3OH + H_2O 3H_2 + CO_2$  katalysieren. Solche katalytisch aktiven Materialien enthalten oft Elemente der 1, 2 und 8. Nebengruppe des Periodensystems sowie Elemente anderer Gruppen, insbesondere Pt, Ir, Cu, Ag, Au, Ru, Ni, Zn, Rh, Sn, Re, Ti, W, und Mo.

Katalytisch aktive Materialien für Materialverbunde können geträgerte und ungeträgerte Katalysatoren, kolloidale Systeme sowie Katalysatorvorprodukte enthalten. Katalytisch aktive Materialien können Metalle, Oxide, Legierungen oder Mischoxide sowie Säuren, Salze oder Komplexe enthalten.

Es kann notwendig sein, katalytisch aktive Materialien sowie Materialverbunde, die katalytisch aktive Materialien enthalten, einer Konditionierung zu unterwerfen. Eine solche Konditionierung kann z. B. dazu dienen, Oxidationsstufen zu ändern, den Katalysator zu fällen, ihn in seine aktive Form zu überführen, von Oberflächenbelägen und potentiellen Giften zu befreien, die Zugänglichkeit oder Aktivität des Katalysators zu steigern oder die Anbindung an elektronenleitende oder ionenleitende Materialien zu optimieren. Ein solcher Konditionierungsschritt kann u. a. Reduktion, Oxidation, chemische oder elektrochemische Abscheidung, Tempern, Wässern oder Trocknen umfassen.

Materialverbunde, die katalytisch aktives Material, das auf Elementen der achten Nebengruppe basiert, enthalten, weisen oft eine Konzentration des Katalysators auf, die 0,01 bis 4,0 mg Element der 8. Nebengruppe pro  $cm^2$  Beschichtungsfläche entspricht. Hierbei ist die Obergrenze der Belegung mit katalytisch aktivem Material durch den Materialpreis gegeben, die Untergrenze wird durch die katalytische Aktivität festgelegt. Auf-

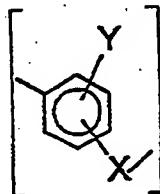
grund des oft hohen Preises von Katalysatoren ist eine örtlich gezielte Einbringung des katalytisch aktiven Materials in einem Materialverbund vorteilhaft, bei der eine enge Anbindung von einem hohen Prozentsatz des katalytisch aktiven Materials an elektronenleitendes und ionenleitendes Material gewährleistet ist. Daher enthalten Zubereitungen, die katalytisch aktives Material enthalten, oft auch ionenleitendes und/oder elektronenleitendes Material.

Katalytisch aktive Materialien können u. a. als fluide Zubereitungen (z. B. Dispersionen, Lösungen) eingesetzt werden.

Ionenleitende Materialien sind Stoffe, die allein oder in Anwesenheit von Wasser, einem wäbrigen Elektrolyten, einer Säure oder einer Lauge, die Fähigkeit zum Transport von Ionen aufweisen. Auch ein Material, das allein keinen oder nur geringen Ionentransport zuläßt, aber nach Quellen in Wasser oder einem anderen geeigneten Stoff, z. B.  $H_3PO_4$  oder  $H_2SO_4$ , zu Ionentransport befähigt ist, ist somit ein ionenleitendes Material. Das gleiche gilt für ein Material, das in einer Salzform vorliegt und erst nach der Überführung in eine Säureform relevante Leitfähigkeiten für spezifische Ionen zeigt.

Ionenleitende Materialien, die unter anderem für den Aufbau der gasdichten, ionenleitenden Schicht geeignet sind, enthalten zum Beispiel Polymere, die ionisch disozierbare Gruppen aufweisen. Ionenleitende Materialien enthalten bevorzugt Polymere, die disozierbare saure Gruppen aufweisen, entweder kovalent gebundene funktionelle Gruppen wie  $-SO_3M$ ,  $-PO_3MM'$ ,  $-COOM$  u. a. ( $M, M' = H, NH_4$ , Metalle, insbesondere Alkali- und Erdalkalimetalle) oder Säuren als Quellungsmittel wie  $H_3PO_4$  oder  $H_2SO_4$ .

Bevorzugt enthalten ionenleitende Materialien Polyarylene, mit funktionellen Gruppen wie  $-SO_3H$  (siehe Formel (I)). Besonders bevorzugte Polyarylene weisen als Hauptkette ein Polyetherketon, ein Polyethersulfon oder ein Polyarylsulfid auf. Ebenfalls bevorzugt werden perfluorierte Polymere mit sulfonsäuregruppenhaltigen Seitenketten eingesetzt. Ebenfalls bevorzugt sind Polybenzimidazole (PBI), die disozierbare saure Gruppen enthalten (z. B. PBI gequollen mit  $H_3PO_4$ ). Ionenleitende Materialien enthalten ebenfalls bevorzugt Polymermischungen, die mindestens eines der oben genannten Polymere enthalten.



$X =$  (in beliebiger Reihenfolge) O, CO,  $SO_2$ , SO, S,  $C(CH_3)_2$ ,  $O(CO)$ ,  $NH(CO)$   
 $Y =$  (in beliebiger Reihenfolge) H,  $SO_3M$ ,  $PO_3MM'$ ,  $COOM$   
 $M, M' = H, NH_4$ , Metalle.

Es kann notwendig sein, ionenleitende Materialien sowie Filme oder Materialverbunde, die ionenleitende Materialien enthalten, einer Konditionierung zu unterwerfen. Eine solche Konditionierung kann dazu dienen, gezielt bewehrzte Wasser-, Elektrolyt-, Ionen-, Lösungsmittel- oder Quellungsmittelgehalte einzustellen oder die Anbindung an katalytisch aktive Materialien oder

elektronenleitende Materialien zu optimieren.

Einen solchen Konditionierungsschritt kann der Eintrag oder die Entfernung von Hilfsstoffen (zum Beispiel Wasser, Lösemittel, Quellungsmittel) darstellen, beispielsweise (A) durch Wasserdampfbehandlung, durch Aufsprühen geeigneter Fluide, durch Rakeln oder Schlitzzäunauftrag geeigneter Fluide oder durch Tauchen in ein geeignetes Konditionierungsbad oder (B) durch Trocknen oder durch extraktiven Austausch (zum Beispiel gekoppelt mit Phaseninversion). Der Konditionierungsschritt kann ebenfalls eine thermische Behandlung, z. B. Heizen in Konvektionskammern, Bestrahlung mit IR- oder MW-Strahlung oder Tauchen in ein Bad, umfassen.

Eine Konditionierung kann ebenfalls dazu dienen, ionenleitende Materialien von einer Salzform in die Säureform zu überführen oder umgekehrt von der Säure in eine Salzform. Ein solcher Konditionierungsschritt beinhaltet bevorzugterweise das Tauchen in säure-, laugen- oder salzhaltige Lösungen. Die in diesem und im vorhergehenden Absatz beschriebenen Konditionierungsschritte können einzeln oder in Kombination miteinander erfolgen.

Ionenleitende Materialien können u. a. als fluide Zubereitungen (Pasten, Lösungen oder Dispersionen oder Aerosole basierend auf Lösungen oder Dispersionen) eingesetzt werden. Geeignete Hilfsmittel können hierbei Wasser und aprotisch dipolare Lösemittel (z. B. N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc), Dimethylsulfoxid (DMSO)) oder Säuren (z. B. Schwefelsäure) sein.

Als Hydrophobierungsmaterialien werden zum Beispiel fluorhaltige Polymere (z. B. Polytetrafluorethylen (PTFE), CTFE) oder Silikone eingesetzt. Hydrophobierungsmaterialien können als Fluide (z. B. Dispersionen) eingesetzt werden.

Katalytisch aktive Materialien können u. a. Katalysatorträger enthalten. Katalysatorträger weisen oft neben einer hohen spezifischen Oberfläche eine hohe Porosität mit definierter Porengrößenverteilung auf. Um eine gute Anbindung des katalytisch aktiven Materials an ionenleitendes Material und elektronenleitendes Material zu gewährleisten, werden als Katalysatorträger bevorzugt poröse Carbonpartikel (z. B. Aktivkohle oder Vulcanruß, z. B. XC-72 und XC-72R der Firma E-TEK) eingesetzt. Diese können u. U. auch ionenleitendes Material enthalten.

Als Stützstrukturen werden Gewebe oder Vliese von Polymeren eingesetzt. Bevorzugt werden Monofilgewebe aus Hochleistungspolymeren, wie z. B. Polyarylenen, eingesetzt. Aber auch Vliese oder mikroporöse Membrane aus anderen Polymermaterialien, wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET) oder Polytetrafluorethylen (PTFE) sind oft geeignet.

Als Trägerstrukturen werden Filme, Gewebe oder Vliese von Polymeren eingesetzt. Ebenfalls als Trägerstrukturen werden Folien, Gewebe oder Vliese aus Kohlenstoff oder Metallen eingesetzt. Bevorzugt werden Folien aus PET oder Polyamid (z. B. Mylar®), Monofilgewebe aus PET oder Hochleistungspolymeren (z. B. Polyetheretherketon (PEEK)) eingesetzt. Ebenfalls bevorzugt werden Folien aus Aluminium oder Edelstahl oder dünnmaschige Gewebe aus Edelstahl eingesetzt.

Klebematerialien enthalten oft Lösungsmittel und/oder Quellungsmittel für ionenleitende Materialien. Klebemittel können gegebenenfalls als Flüssigkeit oder in Dampfform eingesetzt werden. Ebenfalls enthalten Klebemittel oft ionenleitende Materialien. Klebemittel

können als fluide Zubereitungen, das heißt als Pasten, Lösungen und Dispersionen sowie als Aerosole von Lösungen oder Dispersionen, eingesetzt werden.

Als Dichtungsmaterialien werden oft hydrophobe Polymere eingesetzt. Bevorzugt sind hierbei fluorierte Polymere, wie z. B. PTFE, und auch vernetzte oder vernetzbare thermoplastische Polymere, wie z. B. Polysiloxane oder Polyurethane. Dichtungsmaterialien können als flächige Gebilde (z. B. Stanzlinge), Fluide (z. B. Lösungen, Pasten oder Dispersionen) oder in Substanz eingesetzt werden.

Als Hilfsmittel werden in dieser Anmeldung Stoffe verstanden, die als Lösemittel, Dispergiermittel, Quellungsmittel, Weichmacher, Nichtlösemittel, Trennmittel u.ä. während des Herstellungsverfahrens Verwendung finden. Im allgemeinen werden sie nur zeitweilig d. h. zur Formgebung, zur Einstellung physikalischer Eigenschaften oder zur Erzielung eines geeigneten Verbundes eingesetzt. Hilfsmittel können im resultierenden Materialverbund verbleiben (z. B. Wasser) oder vollständig, bzw. nahezu vollständig entfernt werden (z. B. Füllungsmittel).

Eine Reihe von Herstellungsverfahren sind geeignet, Materialverbunde mit gleichmäßiger Fertigungsqualität kontinuierlich herzustellen. Hierbei wird ein Substrat kontinuierlich gefördert und mit einem Belag versehen.

Das Substrat wird bevorzugt als flächiges ausgedehntes Gebilde eingesetzt, vorzugsweise mit einer Dicke im Bereich von 5 µm bis 5 mm, insbesondere 10 µm bis 1 mm, einer Breite im Bereich von 5 cm bis 300 cm, bevorzugt 10 cm bis 100 cm, und einer Länge von deutlich mehr als 300 cm.

Als Substrate für kontinuierliche Verfahren sind flächige ausgedehnte Gebilde (Abb. 4(a)) oder flächige ausgedehnte Gebilde, z. B. als Träger, geeignet, auf denen flächige endliche Gebilde angeordnet sind (Abb. 4(b)).

So können auf einem flächigen ausgedehnten Träger zum Beispiel in regelmäßiger Anordnung flächige endliche Stücke, die elektronenleitendes Material enthalten, aufgebracht sein.

Die flächigen endlichen Gebilde weisen eine Dicke von 5 µm bis 5 mm auf, bevorzugt von 10 µm bis 1 mm, ihre Breite beträgt 5 cm bis 300 cm, bevorzugt 10 cm bis 100 cm, ihre Länge beträgt 5 cm bis 300 cm, bevorzugt 10 cm bis 100 cm. Der flächige ausgedehnte Träger weist eine Dicke von 5 µm bis 5 mm auf, bevorzugt von 10 µm bis 1 mm auf, seine Breite beträgt 5 cm bis 300 cm, bevorzugt 10 cm bis 100 cm, seine Länge beträgt deutlich mehr als 300 cm.

Das Produkt kann als flächiger ausgedehnter Materialverbund entnommen werden, einem weiteren kontinuierlichen Beschichtungsverfahren zugeführt werden oder nach einem Zerteilungsprozeß, z. B. Stanzen oder Schneiden, als eine Vielzahl flächiger endlicher Materialverbunde anfallen.

Der Belag kann als flächiges Gebilde kontinuierlich zugeführt und mit dem Substrat verbunden werden.

Der Belag wird zum Beispiel als flächiges ausgedehntes Gebilde eingesetzt, d. h. seine Dicke beträgt 5 µm bis 5 mm, bevorzugt 10 µm bis 1 mm, seine Breite beträgt 5 cm bis 300 cm, bevorzugt 10 cm bis 100 cm, seine Länge beträgt deutlich mehr als 100 cm. Ferner kann der Belag als flächiges ausgedehntes Gebilde, auf dem flächige endliche Gebilde aus Funktionsmaterialien angeordnet sind, eingesetzt werden. Die flächigen endlichen Gebilde weisen in diesem Fall vorzugsweise eine Dicke von 5 m bis 5 mm auf, insbesondere von 10 µm bis 1 mm.

ihre Breite beträgt 5 cm bis 100 cm, bevorzugt 10 cm bis 60 cm, ihre Länge beträgt 5 cm bis 100 cm, bevorzugt 10 cm bis 60 cm. Der flächige ausgedehnte Träger weist eine Dicke von 5 µm bis 5 mm auf, bevorzugt von 10 µm bis 1 mm auf, seine Breite beträgt 5 cm bis 100 cm, bevorzugt 10 cm bis 60 cm, seine Länge beträgt deutlich mehr als 100 cm.

Wird der Belag als flächiges Gebilde zugeführt, so kann es mit dem flächigen Substrat unter Einfluß von erhöhtem Druck und/oder erhöhte Temperatur und/oder Klebemittel laminiert, geklebt oder sonstwie geeignet verbunden werden. Enthält der Belag und das Substrat flächige endliche Gebilde, so werden die beiden zum Beispiel positionsgenau zusammengeführt.

Der Belag kann als fluide oder pulverige Zubereitung oder kontinuierlich zugeführt und mit dem Substrat verbunden werden. Die Zubereitung kann dabei zu 100% aus Funktionsmaterial bestehen oder dieses zwischen 1% und 99% enthalten. Als Fluid gelten flüssige, niederviskose und flüssige, viskose und flüssige bzw. pastöse, hochviskose Zubereitungsformen (Lösungen und Dispersionen) sowie gegebenenfalls Sprühtröpfchen bzw. Aerosole (von Lösungen und Dispersionen) als auch gegebenenfalls Gase bzw. Dämpfe.

Der Belag wird zum Beispiel als Lösung oder Dispersion eingesetzt. Eine niederviskose Lösung oder Dispersion wird zum Beispiel durch Naßbeschichten, wie z. B. Sprühen, aufgetragen. Eine viskose Lösung oder Dispersion wird zum Beispiel durch Naßbeschichten, wie z. B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag, aufgetragen. Es können Abdeckungen oder Masken zum Einsatz kommen, damit die fluide Zubereitung nur in ausgewählten Bereichen des Substrats aufgetragen wird.

Der Belag wird zum Beispiel als Paste oder Lösung oder Dispersion eingesetzt. Ein solches Fluid wird zum Beispiel durch Drucktechniken wie Hoch-, Tief-, Flach- oder Siebdruck aufgetragen. Es können geformte Druckwerkzeuge oder Abdeckungen oder Masken zum Einsatz kommen, damit die fluide Zubereitung nur in ausgewählten Bereichen des Substrats aufgedrückt wird.

Der Belag wird zum Beispiel als Feststoffpulver eingesetzt und auf ein Flüssigkeitbenetztes oder gequollenes Substrat durch Besanden aufgebracht. Es können Abdeckungen oder Masken zum Einsatz kommen, damit die pulverige Zubereitung nur in ausgewählten Bereichen des Substrats aufgebracht wird.

Wird der Belag als Fluid oder Pulver zugeführt, so kann er mit dem flächigen Substrat unter Einfluß von erhöhtem Druck und/oder erhöhte Temperatur geeignet verbunden werden.

Ein Substrat kann einseitig oder beidseitig mit einem Belag beschichtet werden. Abb. 5 zeigt schematisch Möglichkeiten des Auftrags. So kann bei dem erfundungsgemäßen kontinuierlichen Beschichtungsverfahren die Beschichtung auf drei verschiedenen Wegen erfolgen (Abb. 5):

- a) einseitige Beschichtung des Substrats mit Belag,
- b) zweiseitige zweistufige Beschichtung (evtl. mit zwischengeschalteten Konditionierungsschritten),
- c) zweiseitige einstufige Beschichtung.

Unter anderen können folgende Techniken im Zusammenhang mit den aufgeführten Funktionsmaterialien zur kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden eingesetzt werden:

Katalytisch aktives Material kann in fluiden oder pul-

verigen Zubereitungen aufgetragen werden oder als Bestandteil eines Materialverbundes als flächiges Gebilde geführt werden. Zubereitungen können katalytisch aktives Material als geträgerete Katalysatoren, ungeträgerete Katalysatoren, Katalysatorvorprodukte oder Mischungen hiervon enthalten. Katalytisch aktives Material kann u. a.

durch Sputtern, Chemical Vapour Deposition, Physical Vapour Deposition oder Plasmaabscheidung u.ä. von Metall, durch Naßbeschichtung, wie z. B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag von fluiden Zubereitungen, die katalytisch aktives Material enthalten durch Naßbeschichtung, wie z. B. Sprühen, von fluiden Zubereitungen, die katalytisch aktives Material enthalten, durch Drucktechniken (Hoch-, Tief-, Flach-, Siebdruck) mit fluiden Zubereitungen, die katalytisch aktives Material enthalten, durch chemische Abscheidung oder Fällung aus Lösungen, die katalytisch aktives Material enthalten, durch elektrochemische Abscheidung aus Lösungen, die katalytisch aktives Material enthalten, durch Besanden mit pulverförmigen Zubereitungen, die katalytisch aktives Material enthalten, oder durch Laminieren eines flächigen Gebildes, das katalytisch aktives Material enthält, eventuell unter Anwendung von erhöhtem Druck und/oder erhöhte Temperatur und/oder eines Klebemittels auf Oberflächen oder in poröse Strukturen eines Substrats in kontinuierlicher Weise aufgebracht werden. Hierbei können Hilfsmittel verwendet werden, die u. a. durch Verdampfen oder extraktiven Austausch entfernt werden können.

Katalytisch aktives Material kann in flächigen Gebilden (Substrat oder Belag) enthalten sein und kontinuierlich geführt werden. Das flächige Gebilde ist bevorzugt selbst ein Materialverbund und kann flächig ausgedehnt oder flächig endlich sein; es kann geträgeret oder ungeträgeret sein. Das flächige Gebilde kann eine Stützstruktur enthalten. Die Mikrostruktur des flächigen Gebildes trägt der Tatsache Rechnung, daß das katalytisch aktive Material gegebenenfalls einen innigen Kontakt mit ionenleitendem und elektronenleitendem Material aufweisen soll, sowie gegebenenfalls An- und Abtransport von Reaktanden in einer elektrochemischen Zelle zuläßt.

Ionenleitendes Material kann in fluiden oder pulverigen Zubereitungen aufgetragen werden oder als flächiges Gebilde geführt werden. Ionenleitendes Material kann u. a.

durch Naßbeschichtung, wie z. B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag, von fluiden Zubereitungen, die ionenleitendes Material enthalten,

durch Naßbeschichtung, wie z. B. Sprühen, von fluiden Zubereitungen, die ionenleitendes Material enthalten, durch Drucktechniken (Hoch-, Tief-, Flach-, Siebdruck) mit Zubereitungen, die ionenleitendes Material enthalten,

durch Laminieren eines flächigen Gebildes, das ionenleitendes Material enthält,

evtl. unter Anwendung von erhöhtem Druck und/oder erhöhte Temperatur und/oder eines Klebemittels oder durch Extrusion von schmelzbarem ionenleitenden Material auf Oberflächen oder in poröse Strukturen anderer Materialien in kontinuierlicher Weise aufgebracht werden. Hierbei können als Hilfsmittel Flüssigkeiten verwendet werden, die u. a. durch Verdampfen oder extraktiven Austausch entfernt werden können.

Ionenleitendes Material kann in flächigen Gebilden (Substrat oder Belag) enthalten sein und kontinuierlich geführt werden. Das flächige Gebilde kann flächig ausgedehnt oder flächig endlich sein; es kann geträgeret

oder ungeträgeret sein. Das flächige Gebilde kann eine Stützstruktur enthalten, die bevorzugt mittig im ionenleitenden Material eingebracht ist. Die Mikrostruktur des flächigen Gebildes, sofern es im Materialverbund als Schicht III fungieren soll, trägt der Tatsache Rechnung, daß die Schicht III einen hohen Diffusionswiderstand für Gase aufweisen soll, also weitgehend gasdicht sein soll.

10 Elektronenleitendes Material kann in fluiden oder pulvigen Zubereitungen aufgetragen werden oder als flächiges Gebilde geführt werden. Elektronenleitendes Material kann u. a.

durch Naßbeschichtung, wie z. B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag, von Dispersionen, die elektronenleitendes Material enthalten,

15 durch Naßbeschichtung, wie z. B. Sprühen, von Dispersionen, die elektronenleitendes Material enthalten, durch Drucktechniken (Hoch-, Tief-, Flach-, Siebdruck) mit fluiden Zubereitungen, die elektronenleitendes Material enthalten, oder

20 durch Laminieren eines flächigen Gebildes, das elektronenleitendes Material enthält, evtl. unter Anwendung von erhöhtem Druck und/oder erhöhte Temperatur und/oder eines Klebemittels auf Oberflächen oder in poröse Strukturen anderer Materialien in kontinuierlicher Weise aufgebracht werden. Hierbei können als Hilfsmittel Flüssigkeiten verwendet werden, die u. a. durch Verdampfen oder extraktiven Austausch entfernt werden können.

30 Elektronenleitendes Material kann in flächigen Gebilden (Substrat oder Belag) enthalten sein und kontinuierlich geführt werden. Das flächige Gebilde kann flächig ausgedehnt oder flächig endlich sein; es kann geträgeret oder ungeträgeret sein. Die Mikrostruktur der flächigen Gebilde, sofern sie im Materialverbund als Schicht I oder V fungieren soll, trägt der Tatsache Rechnung, daß die Schichten I und V einen niedrigen Transportwiderstand für Gase aufweisen sollen, also gasdurchlässig sein sollen.

40 Hydrophobierungsmaterial kann z. B. in fluiden Zubereitungen aufgetragen werden. Hydrophobierungsmaterial kann u. a.

durch Naßbeschichtung, wie z. B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag, von Fluiden, die hydrophobierendes Material enthalten,

45 durch Naßbeschichtung, wie z. B. Sprühen, von Fluiden, die hydrophobierendes Material enthalten, oder

durch Drucktechniken (Hoch-, Tief-, Flach-, Siebdruck) mit Zubereitungen, die hydrophobierendes Material enthalten,

50 auf Oberflächen oder in poröse Strukturen anderer Materialien in kontinuierlicher Weise aufgebracht werden. Hierbei können als Hilfsmittel Flüssigkeiten verwendet werden, die u. a. durch Verdampfen oder extraktiven Austausch entfernt werden können.

55 Hydrophobierungsmaterial kann in einem Materialverbund an verschiedenen Stellen enthalten sein. Abb. 6 zeigt am Beispiel einer Membran-Elektroden-Einheit verschiedene Flächen, die Hydrophobierungsmittel enthalten können. So kann Hydrophobierungsmittel (H) in den Schichten I, II, III, IV, V oder in den Oberflächen solcher Schichten enthalten sein, bzw. die Schichten partiell durchdringen (H<sub>1</sub> außen auf Schicht I, H<sub>1/2</sub> zwischen Schicht I und II, H<sub>2/3</sub> zwischen Schicht II und III, H<sub>3/4</sub> zwischen Schicht III und IV, H<sub>4/5</sub> zwischen Schicht IV und V, H<sub>5</sub> außen auf Schicht V).

60 Stützstrukturen werden evtl. in flächigen Gebilden, die ionenleitendes oder elektronenleitendes Material

enthalten, verwendet. Stützstrukturen können mit ionenleitenden oder elektronenleitenden Materialien nach den oben genannten Techniken verbunden werden.

Trägerstrukturen werden u. a. dazu verwendet, um flächige endliche Gebilde, die z. B. elektronenleitendes Material enthalten, kontinuierlich als flächige ausgedehnte Gebilde fördern zu können. Trägerstrukturen können mit flächigen endlichen Gebilden, die z. B. elektronenleitendes Material enthalten, nach den obigen Techniken verbunden werden.

Flächige Gebilde, die Stütz- oder Trägerstrukturen enthalten, können getrennt (kontinuierlich oder diskontinuierlich) hergestellt worden sein oder auch in einem Arbeitsgang kontinuierlich erzeugt werden.

Klebemittel kann als Fluid in Kontakt mit Materialien gebracht werden. Das Klebemittel kann u. a. durch Tauchen in Bäder, die Klebemittel enthalten, oder durch Bedampfen mit Fluiden (z. B. Lösemittel oder Quellungsmittel) durch Naßbeschichtung, wie z. B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag, von fluiden Zubereitungen, die Klebemittel enthalten, durch Naßbeschichtung, wie z. B. Sprühen, von fluiden Zubereitungen, die Klebemittel enthalten, durch Drucktechniken (Hoch-, Tief-, Flach-, Siebdruck) mit fluiden Zubereitungen, die Klebemittel enthalten, auf Oberflächen oder in poröse Strukturen anderer Materialien in kontinuierlicher Weise in Kontakt gebracht werden.

Als Dichtungsmaterialien werden oft hydrophobe Polymere eingesetzt. Bevorzugt sind hierbei fluorierte Polymere, wie z. B. PTFE, und auch vernetzte oder vernetzbare thermoplastische Polymere, wie z. B. Polysiloxane oder Polyurethane. Dichtungsmaterialien können als Stanzlinge, Pasten, Lösungen, Dispersionen oder in Substanz eingesetzt werden.

Das Dichtungsmaterial kann als fluide Zubereitung oder als flächiges Gebilde aufgetragen werden. Das Dichtungsmaterial kann u. a. durch Naßbeschichtung, wie z. B. Rakeln oder Schlitzdüsenantrag, von Fluiden, die Dichtungsmaterial enthalten, durch Naßbeschichtung, wie z. B. Sprühen, von Fluiden, die Dichtungsmaterial enthalten, durch Drucktechniken (Hoch-, Tief-, Flach-, Siebdruck) mit Zubereitungen, die Dichtungsmaterial enthalten, oder durch Einbringen eines flächigen Gebildes, das Dichtungsmaterial enthält, evtl. unter Anwendung von erhöhtem Druck und/oder erhöhte Temperatur und/oder eines Klebemittels auf andere Materialien in kontinuierlicher Weise aufgebracht werden. Hierbei können als Hilfsmittel Flüssigkeiten verwendet werden, die durch Verdampfen oder extraktiven Austausch entfernt werden können.

Flächige Gebilde können das Dichtungsmaterial in Form von endlichen flächigen Stanzlingen enthalten. Das Dichtungsmaterial kann in gezielter Form mit angrenzenden Funktionsmaterialien flächig teilweise überlappen. Dichtungsmaterial kann in einem Materialverbund an verschiedenen Stellen enthalten sein.

Abb. 7 zeigt am Beispiel einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) verschiedene Flächen, die Dichtungsmaterial enthalten können (Schematische Darstellung einiger Flächen a) einer Membran-Elektroden-Einheit, die mit Dichtungsmaterial (D) versehen sein können; b) D<sub>1</sub> außen auf Schicht I, D<sub>2</sub> außen auf Schicht V; c) D<sub>3</sub> zwischen Schicht I und III, D<sub>4</sub>/v zwischen Schicht III und V; mögliche Positionen der Schichten II und IV sind angedeutet). Die Dichtungsschichten können mit angrenzenden Schichten flächig teilweise überlappen.

5 Hilfsmittel, also Lösemittel, Dispergiermittel, Quellungsmittel, Weichmacher, Nichtlösemittel, Trennmittel, können durch oben erwähnte Techniken eingebracht werden. Hilfsmittel können durch Trocknen (Verdampfen bzw. Vakuumverdampfen),

10 durch extraktiven Austausch (evtl. mit Phaseninversion) oder durch eine Kombination aus beiden Verfahren aus Materialverbunden entfernt werden.

15 Abb. 8 zeigt schematisch a) einen Katalysator-beschichteten Elektronenleiter und b) ein bevorzugtes Herstellungsverfahren. Solche Materialverbunde mindestens bestehend aus einer gasdurchlässigen Schicht (I oder V), die elektronenleitendes Material enthält, und

20 aus einer Schicht (II oder IV), die katalytisch aktives Material (in innigem Kontakt mit elektronenleitendem Material der Schicht I oder V) enthält, können durch kontinuierliche Verfahren mit gleichmäßiger Fertigungsqualität hergestellt werden. Bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen ein flächiges Gebilde, das elektronenleitendes Material enthält als Substrat geführt wird und mit einem Belag einseitig beschichtet wird, der katalytisch aktives Material enthält.

25 Abb. 9 zeigt schematisch a) einen einseitig Katalysator-beschichteten Ionenleiter und b) ein bevorzugtes Herstellungsverfahren. Solche Materialverbunde mindestens bestehend aus einer gasdichten Schicht (III), die ionenleitendes Material enthält, und aus einer Schicht (II oder IV), die katalytisch aktives Material (in innigem Kontakt mit ionenleitendem Material der Schicht III) enthält, können durch kontinuierliche Verfahren mit gleichmäßiger Fertigungsqualität hergestellt werden.

30 Bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen ein flächiges Gebilde, das ionenleitendes Material enthält, als Substrat geführt wird und mit einem Belag einseitig beschichtet wird, der katalytisch aktives Material enthält.

35 Abb. 10 zeigt schematisch a) einen beidseitig Katalysator-beschichteten Ionenleiter und b) ein bevorzugtes Herstellungsverfahren. Die Zusammensetzung der Schichten II und IV kann unterschiedlich sein. Solche Materialverbunde mindestens bestehend aus einer gasdichten Schicht (III), die ionenleitendes Material enthält, und aus zwei Schichten (II und IV), die jeweils katalytisch aktive Materialien enthalten, die sich jeweils in innigem Kontakt mit ionenleitendem Material der Schicht III befinden, können durch kontinuierliche Verfahren mit gleichmäßiger Fertigungsqualität hergestellt werden.

40 Bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen ein flächiges Gebilde, das ionenleitendes Material enthält, als Substrat geführt wird und mit einem Belag einseitig beschichtet wird, der katalytisch aktives Material enthält.

45 Abb. 10 zeigt schematisch a) einen beidseitig Katalysator-beschichteten Ionenleiter und b) ein bevorzugtes Herstellungsverfahren. Die Zusammensetzung der Schichten II und IV kann unterschiedlich sein. Solche Materialverbunde mindestens bestehend aus einer gasdichten Schicht (III), die ionenleitendes Material enthält, und aus zwei Schichten (II und IV), die jeweils katalytisch aktive Materialien enthalten, die sich jeweils in innigem Kontakt mit ionenleitendem Material der Schicht III befinden, können durch kontinuierliche Verfahren mit gleichmäßiger Fertigungsqualität hergestellt werden.

50 Bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen ein flächiges Gebilde, das ionenleitendes Material enthält, als Substrat geführt wird und mit einem Belag beidseitig beschichtet wird, die jeweils katalytisch aktive Materialien enthalten.

55 Abb. 11 zeigt schematisch a) ein Membran-Elektroden-Halbzeug und b-g) sechs bevorzugte Herstellungsverfahren. Werden Materialverbunde als Substrat oder Belag eingesetzt, so können diese separat oder auch in einem Arbeitsgang hergestellt werden. Solche Materialverbunde mindestens bestehend aus einer gasdichten Schicht (III), die ionenleitendes Material enthält,

60 aus einer gasdurchlässigen Schichten (I oder V), die elektronenleitendes Material enthält, und aus einer Schicht (II oder IV), die katalytisch aktives Material ent-

65 halten.

hält, das sich sowohl im innigen Kontakt zu der elektronenleitenden Schicht als auch zu der ionenleitenden Schicht (III) befindet, können durch kontinuierliche Verfahren mit gleichmäßiger Fertigungsqualität hergestellt werden. Bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen Substrat und Belag als flächige Gebilde gefördert und miteinander verbunden werden; ein flächiges Gebilde enthält hierbei ionenleitendes Material, das andere elektronenleitendes Material. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Klebemittel verwendet, das katalytisch aktives Material enthält. Ebenfalls bevorzugt sind Herstellungsverfahren, bei denen auf eine flächiges Substrat, das elektronenleitendes Material enthält, als Belag ein Fluid aufgebracht wird, das ionenleitendes Material enthält. Ebenfalls bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen ein Substrat als flächiges Gebilde gefördert wird, das elektronenleitendes Material enthält, auf das erst ein Belag, der katalytisch aktives Material enthält, und später ein Belag, der ionenleitendes Material enthält, aufgetragen werden.

Abb. 12 zeigt schematisch a) eine Membran-Elektroden-Einheit und b-h) sieben bevorzugte Herstellungsverfahren. Werden Materialverbunde als Substrat oder Belag eingesetzt, so können diese separat oder auch in einem Arbeitsgang hergestellt werden. Die Zusammensetzung aller Schichten kann unterschiedlich sein. Solche Materialverbunde mindestens bestehend aus einer gasdichten Schicht (III), die ionenleitendes Material enthält, aus zwei gasdurchlässigen Schichten (I und V), die elektronenleitende Materialien enthalten, aus zwei Schichten (II und IV), die jeweils katalytisch aktive Materialien enthalten, die sich sowohl im innigen Kontakt zu einer elektronenleitenden Schicht (I oder V) als auch zu der ionenleitenden Schicht (III) befinden, können durch kontinuierliche Verfahren mit gleichmäßiger Fertigungsqualität hergestellt werden. Bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen das Substrat und mindestens ein Belag als flächige Gebilde gefördert und miteinander verbunden werden; ein flächiges Gebilde enthält hierbei ionenleitendes Material, mindestens ein anderes enthält elektronenleitendes Material; mindestens ein flächiges Gebilde stellt bereits selbst einen Materialverbund im Sinne der vorliegenden Anmeldung dar. Ebenfalls bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen flächige Gebilde unter Verwendung eines Klebemittels verbunden werden, das katalytisch aktives Material enthält; das mittig einzubringende flächige Gebilde enthält ionenleitendes Material, zwei weitere flächige Gebilde enthalten elektronenleitendes Material. Ebenfalls bevorzugt sind hierbei Herstellungsverfahren, bei denen ein Substrat als flächiges Gebilde gefördert wird, das elektronenleitendes Material enthält, auf das erst Beläge, die katalytisch aktives Material enthalten, und später Beläge, die ionenleitende Materialien enthalten, aufgetragen werden.

Bei der kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden ist unter anderem das Verfahren, mit dem der Belag auf das Substrat aufgebracht wird, qualitätsbestimmend. Bei der kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden mit gleichmäßiger Fertigungsqualität sind folgende Parameter für die verschiedenen Verfahrensschritte besonders zu berücksichtigen.

So gilt beispielsweise für den Sprühvorgang, daß in Abhängigkeit von der Menge Fluid bzw. Aerosol, die pro Fläche des Substrats aufgebracht werden soll, die Düsenart, die Düsengeometrie, der Abstand Düse zu Substrat, die Substratfördergeschwindigkeit, die Zu-

sammensetzung des zu versprühenden Fluids, der wirksame Differenzdruck und andere Parameter sorgfältig ausgewählt werden müssen. Von der Zusammensetzung des zu versprühenden Fluids hängen dessen Viskosität und damit die bevorzugte Düsenart und ihre Betriebsparameter ab. Beim Aufbringen von Flüssen auf Substrate können Einstoff- oder Zweistoffdüsen verwendet werden. Geeignete Düsengeometrien sind u. a. Drallkammerdüsen, Hohlkegel- oder Vollkegeldüsen, Flachstrahldüsen, Pralldüsen und Rotationszerstäuber. Es können damit Sprühwinkel zwischen 30 und 160, Volumendurchsätze des Fluids von 100 ml/h bis 100 l/h und mittlere Tröpfchendurchmesser von 5 µm bis 1 mm realisiert werden. Bevorzugt werden mittlere Tröpfchen durchmesser von weniger als 100 µm. Statische Drücke vor der Düse bzw. Differenzdrücke über die Düse liegen zwischen 0,2 bar und 100 bar, bevorzugt zwischen 1 bar und 5 bar. Gut zum Zerstäuben dickflüssiger Fluide sind Rotationszerstäuber geeignet. Bei Scheibendurchmessern von 2-50 cm können Drehzahlen von 60 bis 1000 Upm realisiert werden.

So gilt beispielsweise für die Naßbeschichtung mit Schlitzdüsen, Rakeln u. a. daß in Abhängigkeit von der Menge Druckzubereitung, die pro Fläche des Substrats aufgebracht werden soll, die Beschichtungsart (z. B. Schlitzdüse, Rakel, usw.), die Substratfördergeschwindigkeit, die Zusammensetzung der Beschichtungszubereitung sowie weitere Betriebsparameter (z. B. Schlitzbreite, Temperatur, usw.) ausgewählt werden müssen. Von der Zusammensetzung der Zubereitung hängen deren Viskosität und damit die bevorzugte Naßbeschichtungsart und ihre Betriebsparameter ab. Die Zubereitung wird zum Beispiel als Paste oder Lösung oder Dispersion eingesetzt. Statische Drücke vor der Düse bzw. Differenzdrücke über die Düse liegen zwischen 0,01 bar und 10 bar. Es werden damit Beschichtungsdicken von 1 µm bis zu 300 µm, bevorzugt von 5 µm bis 100 µm, realisiert. Als Schlitzdüsen eignen sich erfindungsgemäß Düsen die eine Breite im Bereich von 0,1 bis 5 m und eine Schlitzweite im Bereich von 10 bis 1000 mm aufweisen. Das Substrat wird zur Naßbeschichtung entweder in horizontaler Richtung (über oder unter der Düse) oder in vertikaler Richtung (aufsteigend oder absteigend) an der Schlitzdüse vorbeigeführt. Bei einer beidseitigen Konditionierung des Substrates kann die Aufbringung des Belags entsprechend über eine Durchführung des Substrates zwischen zweier Schlitzdüsen oder durch ein Tauchbad mit geeigneten Abstreifern erfolgen. Alternativ kann das Substrat beschichtet werden, indem es an einer Rakel vorbeigeführt wird. Die Breite der Rakel liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5 m bei einer Schlitzweite im Bereich von 5 bis 500 mm. Die Substratfördergeschwindigkeit liegt hierbei zwischen 0,5 mm/s bis 10 m/s, vorzugsweise 5 mm/s bis 1 m/s.

So gilt beispielsweise für den Druckvorgang, daß in Abhängigkeit von der Menge Druckzubereitung, die pro Fläche des Substrats aufgebracht werden soll, die Druckart, die Substratfördergeschwindigkeit, die Zusammensetzung der Druckzubereitung sowie weitere Betriebsparameter (z. B. Temperatur, Anpreßdruck, Anpreßzeit usw.) ausgewählt werden müssen. Von der Zusammensetzung der Druckzubereitung hängen deren Viskosität und damit die bevorzugte Druckart und ihre Betriebsparameter ab. Die Druckzubereitung wird zum Beispiel als Paste oder Lösung oder Dispersion eingesetzt. Eine solche Zubereitung wird zum Beispiel durch Drucktechniken wie Hoch-, Flach-, Tief- oder Siebdruck aufgetragen.

Die Druckzubereitung kann z. B. mit Hilfe von Walzen örtlich unselektiv auf das Substrat übertragen werden. Die Druckzubereitung kann u. a. mit Hilfe einer Druckform örtlich selektiv auf das Substrat übertragen werden. Die Druckzubereitung wird von der Druckform auf das Substrat übertragen evtl. unter Verwendung einer zwischengeschalteten elastischen Walze oder Fläche. Bevorzugt sind Rotationsdrucktechniken, die eine kontinuierliche Bedruckung mit endlichen Belagflächen erlauben. Die Substratfördergeschwindigkeit beträgt bis zu 10 m/s, bevorzugt bis zu 0,5 m/s.

Die Druckzubereitung kann mit Hilfe von Einfärbelwalzen auf erhaben liegende Flächen einer Druckform aufgetragen werden (Hochdruck). Die Druckform kann aus Metall (z. B. Edelstahl) oder Kunststoffen (z. B. Nyloprint, Fa. BASF; Dycril, Fa. DuPont) bestehen. Ebenso kann die Druckzubereitung mit Hilfe von Einfärbelwalzen auf benetzbare Flächen einer Druckform aufgetragen werden (Flachdruck). Die Druckform kann aus Metall oder Kunststoffen bestehen.

Ferner ist es möglich, daß die Druckzubereitung mit Hilfe von Walzen und Rakeln in Vertiefungen einer Druckform eingetragen wird (Tiefdruck). Auch hier kann die Druckform aus Metall bestehen und Vertiefungen von 3 bis 60 nm in einer Dichte von 40 bis 80 cm<sup>-2</sup> aufweisen.

Weitere Alternativen sind z. B., daß die Druckzubereitung mit Hilfe von Walzen auf eine Druckform aufgetragen wird (Siebdruck). Die Druckform kann aus Seide-, Kunstfaser- oder Metalldrahtgewebe bestehen, wobei nichtdruckende Teile abgedeckt sind.

Katalytisch aktives Material kann u. U. als Metall aufgebracht werden, wobei die Metallisierung auftrocknen, physikalischen Wegen erfolgt. Man kann im Vakuum bei einem Druck von ca.  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  mbar Metall auf ein Substrat aufdampfen. Dabei wird feinst verteilt Metall durch eine Hochspannungsentladung von einer Kathode oder durch ein Plasma von einer geeigneten Quelle generiert und auf dem Substrat kondensiert.

Ferner kann katalytisch aktives Material als Metall aufgebracht werden, wobei die Metallisierung über nasse, chemische Verfahren erfolgt. Diese können u. a. Fällungen und Reduktionen beinhalten. Als Reduktionsmittel kommen u. a. Formaldehyd, Glyoxal, Hydrazin, Natriumhypophosphit, Diethylaminoboran in Frage.

Eine zusätzliche Möglichkeit besteht in der Aufbringung des katalytisch aktiven Material als Niederschlag, welcher die Metalle in Form von Verbindungen, Salzen, Säuren, Basen, Komplexen enthält.

Ebenso kann das katalytisch aktive Material in Mischungen mit ionenleitenden und/oder mit elektronenleitenden Materialien oder Kombinationen mit beiden aufgebracht werden (Inktechniken).

Bei der kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden ist unter anderem das Verfahren, wie Belag und Substrat miteinander verbunden werden, qualitätsbestimmend. Das Verbinden geschieht gegebenenfalls durch Laminieren oder durch Pressen und/oder durch Kleben.

Beim Laminieren werden Substrat und Belag in einer Anordnung von Rollen und Walzen miteinander verbunden. Besonders geeignet sind parallelisierte Walzenpaare mit einstellbarem Abstand. Das Laminieren erfolgt bei geeigneten Drucken, vorzugsweise im Bereich von  $10^7$  bis  $10^{12}$  Pa, insbesondere  $10^8$  bis  $10^{10}$  Pa und bei geeigneten Temperaturen, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 300°C, insbesondere 25 bis 200°C. Dabei ist zu beachten, daß der Anpreßdruck bei der Verwendung

von Walzen oft stark von dem Walzenmaterial und -durchmesser abhängig ist. Der Durchmesser der erfundungsgemäß verwendeten Walzen liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 2 m.

5 Beim Pressen werden Substrat und Belag in einer Anordnung von Druckgeber und parallelisiertem Gegenstück miteinander verbunden. Pressen können diskontinuierlich oder kontinuierlich beschickt und entleert werden; im Gegensatz zum Laminieren findet während des eigentlichen Preßvorgangs findet kein Transport von Substrat und Belag statt. Das Pressen erfolgt bei geeigneten Drucken, vorzugsweise im Bereich von  $10^7$  bis  $10^{12}$  Pa, insbesondere  $10^8$  bis  $10^{10}$  Pa und bei geeigneten Temperaturen, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 300°C, insbesondere 25 bis 200°C.

10 Beim Laminieren wie beim Pressen können Substrat und/oder Belag durch geeignete Konditionierungsschritte Lösungsmittel oder Quellungsmittel enthalten und dadurch teilweise plastifiziert sein. Ebenfalls können beim Laminieren oder Pressen Klebemittel zwischen Substrat und Belag eingebracht sein.

15 Klebemittel führen dazu, daß Körper durch Adhäsion und Kohäsion miteinander verbunden werden. Fluide Klebemittel können durch verschiedene Techniken in Kontakt mit dem Substrat gebracht werden: Tauchen, Bedampfen, Naßbeschichten, Drucken. In Abhängigkeit von der Menge Klebemittel, die pro Fläche des Substrats aufgebracht werden soll, müssen die Auftrageart, die Substratfördergeschwindigkeit, die Zusammensetzung des Klebemittels und Betriebsparameter (Trocknungstemperatur, Trocknungszeit, Anpreßdruck, Anpreßzeit usw.) gewählt werden. Die Klebezubereitung wird zum Beispiel als Paste oder Lösung oder Dispersion eingesetzt. Die bevorzugte Auftragetechnik hängt u. a. von der Viskosität der Zubereitung ab. Für relativ niederviskose Klebemittel sind Sprühtechniken geeignete Auftragsverfahren.

20 Das erfundungsgemäße Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden weist eine Reihe von Vorteilen auf: der wirtschaftliche Vorteil des beanspruchten Verfahrens spiegelt sich insbesondere in den niedrigen Fertigungskosten wider, wobei der technische Vorteil auf der anderen Seite besonders in der gleichmäßigen Fertigungsqualität der erhaltenen Materialverbunde zu sehen ist.

25 Die erfundungsgemäß hergestellten Materialverbunde eignen sich aufgrund ihrer hohen Fertigungsqualität insbesondere für den Einsatz in elektrochemischen Zellen, vorzugsweise in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren. Ebenso ist die Verwendung der Verbunde in Elektrolytkondensatoren bevorzugt.

#### Patentansprüche

30 1. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde mit gleichmäßiger Fertigungsqualität enthaltend

a. mindestens eine Schicht die ionenleitendes und/oder elektronenleitendes Material enthält,

b. mindestens eine Schicht die eines oder mehrere weitere Funktionsmaterialien enthält welche sich in innigem Kontakt zu einer elektronenleitenden

35 und/oder ionenleitenden Schicht befinden, wobei die relative Schwankungsbreite mindestens einer Verbundeneigenschaft  $\Delta x/x$ , ausgewählt aus der

Gruppe: Dicke des Materialverbundes, Gleichstromleitfähigkeit, Wechselstromkapazität und Oberflächenrauhigkeit,  $< 25\%$  ist.

2. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese, gegebenenfalls nach Überführung in eine Membran-Elektroden-Einheit, in einer Brennstoffzelle am Leistungsmaximum eine Schwankungsbreite der elektrischen Leistung  $\Delta P_0$  aufweisen, die klein ist gegenüber der elektrischen Leistung  $P_0$  und bevorzugt  $\Delta P_0/P_0 < 25\%$  ist. 5

3. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 1 und/oder 2 enthaltend

- mindestens eine mittig angeordnete gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und mindestens zwei gasdurchlässige Schichten, die elektronenleitende Materialien enthalten, und 15
- mindestens zwei Schichten die als weitere Funktionsmaterialien katalytisch aktive Materialien enthalten, welche sich in innigem Kontakt sowohl zu einer elektronenleitenden Schicht als auch zu einer ionenleitenden Schicht befinden. 20

4. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 1 enthaltend 25

- eine gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und eine gasdurchlässige Schicht, die elektronenleitendes Material enthält, und 30
- eine Schicht, die als weiteres Funktionsmaterial katalytisch aktives Material enthält, welches sich in innigem Kontakt zu einer elektronenleitenden und/oder ionenleitenden Schicht befindet. 35

5. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 1 enthaltend

- eine mittig angeordnete gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und 40
- zwei Schichten, die katalytisch aktive Materialien enthalten und sich beide in innigem Kontakt mit ionenleitendem Material befinden. 50

6. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 1 enthaltend 45

- eine gasdichte Schicht, die ionenleitendes Material enthält, und
- eine Schicht, die katalytisch aktives Material enthält. 55

7. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 1 enthaltend

- eine gasdurchlässige Schicht, die elektronenleitendes Material enthält, und
- eine Schicht, die katalytisch aktives Material enthält. 60

8. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß die gasdichte, ionenleitende Schicht ein Polymer mit dissoziierbaren Gruppen enthält.

9. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 8 dadurch gekennzeichnet, daß die gasdichte, ionenleitende Schicht ein Polymer aus der Gruppe der sulfonierten Polyarylene enthält. 65

10. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die gasdichte, ionenleitende Schicht ein Polymer mit einer Polyetherketon-, Polyethersulfon- oder Poly-

phenylensulfid-Hauptkette enthält.

11. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach mindestens einem der Ansprüche 3, 4 oder 7 dadurch gekennzeichnet, daß die elektronenleitende Schicht Metalle oder Kohlenstoff in leitfähiger Modifikation oder Mischungen hieraus enthält.

12. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die gasdurchlässige, elektronenleitende Schicht Papier, Fasern, Vliese, Gewebe, Pulver, Granulate, Filze oder Sinterplatten aus Metall, insbesondere Edelstahl Nickel, Titan, oder aus Kohlenstoff in leitfähiger Modifikation, insbesondere Graphit, Aktivkohle, Ruß, oder Mischungen hieraus enthält.

13. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material mindestens ein Element der 1, 2 oder 8. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere Pt, oder Verbindungen eines solchen Elementes enthält.

14. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material mindestens einen geträgerten Katalysator und ionenleitendes Material enthält.

15. Kontinuierlich hergestellte Materialverbunde nach mindestens einem der Ansprüche 3 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material einen geträgerten Katalysator enthält, dessen Träger ionenleitendes Material enthält.

16. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Materialverbunden mit gleichbleibender Fertigungsqualität, wobei mindestens ein flächiges Gebilde, das ionenleitendes oder elektronenleitendes Material enthält, kontinuierlich geführt und mit mindestens einem weiteren Gebilde oder Material kontaktiert und verbunden wird, das ein weiteres Funktionsmaterial enthält.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die relative Schwankungsbreite der Verbundeneigenschaften  $\Delta x/x$ , ausgewählt aus der Gruppe: Dicke des Materialverbundes, Gleichstromleitfähigkeit, Wechselstromkapazität und Oberflächenrauhigkeit, in den erhaltenen Materialverbunden  $< 25\%$  ist.

18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Materialverbunde, gegebenenfalls nach Überführung in eine Membran-Elektroden-Einheit, in einer Brennstoffzelle am Leistungsmaximum eine Schwankungsbreite der elektrischen Leistung  $\Delta P_0$  aufweisen, die klein ist gegenüber der elektrischen Leistung  $P_0$  und bevorzugt  $\Delta P_0/P_0 < 25\%$  ist.

19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Funktionsmaterial ein elektronen- oder ionenleitendes und/oder katalytisch aktives Material ist.

20. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige, kontinuierlich geführte Gebilde ionenleitendes Material enthält.

21. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige, kontinuierlich geführte Gebilde elektronenleitendes Material enthält.

22. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Materialverbund nach den Ansprüchen 1, 2 oder 4 bis 7 als flächiges Gebilde verwendet wird.

23. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß zwei flächige ausgedehnte Gebilde kontinuierlich gefördert und miteinander verbunden werden. 5

24. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß drei flächige ausgedehnte Gebilde kontinuierlich gefördert und miteinander verbunden werden. 10

25. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Materialverbunde nach den Ansprüchen 4 und/ oder 7 als flächige Gebilde verwendet werden. 15

26. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüchen 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Materialverbunde nach den Ansprüchen 4 und/ oder 7 unter mittiger Einbringungen eines gasdichten flächigen Gebildes, das ionenleitendes Material enthält, zu einem Verbund vereinigt werden. 20

27. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüchen 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Materialverbunde nach den Ansprüchen 4 und/ oder 7 unter mittiger Einbringungen eines Materialverbundes nach Anspruch 5, zu einem Verbund vereinigt werden. 25

28. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein flächiges, kontinuierlich geführtes Gebilde durch Naßbeschichtung, Beprägen oder Bedrucken mit einem Fluid kontaktiert wird, das ein weiteres Funktionsmaterial enthält. 30

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschichtung Lösungen oder Dispersionen, die eines oder mehrere katalytisch aktive Materialien enthalten, verwendet werden. 35

30. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens zwei flächige Gebilde durch Laminieren und/oder unter Verwendung eines Klebemittels zu einem Verbund vereinigt werden. 40

31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Klebemittel, ionenleitendes und/ oder katalytisch aktives Material enthält. 45

32. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein flächiges Gebilde, das ionenleitendes Material enthält, einseitig oder beidseitig mit einer Zubereitung kontaktiert und verbunden wird, die katalytisch aktives Material enthält. 50

33. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein flächiges Gebilde, das elektronenleitendes Material enthält, durch Sputtern, Chemical Vapour Deposition, Physical Vapour Deposition oder Plasmaabscheidung mit einem weiteren Funktionsmaterial kontaktiert wird. 55

34. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein flächiges Gebilde, das elektronenleitendes Material enthält, mit einer Paste, Lösung, Dispersion oder einem Aerosol, enthaltend katalytisch aktives Material, kontaktiert und verbunden wird. 60

35. Verfahren nach Anspruch 34 dadurch gekennzeichnet, daß das elektronenleitende Material Kohlenstoff in leitfähiger Modifikation enthält. 65

36. Verfahren nach Anspruch 34 dadurch gekennzeichnet, daß das elektronenleitende Material Metall, vorzugsweise Edelstahl, Nickel, Titan, enthält. 70

37. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 34 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß das flächige Gebilde mit einer Paste, einer Lösung, einer

Dispersion oder einem Aerosol, enthaltend katalytisch aktives Material und/oder ionenleitendes Material, naßbeschichtet wird. 75

38. Materialverbunde erhältlich nach einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 bis 37. 80

39. Verwendung von Materialverbunden gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 und 38 in elektrochemischen Zellen, insbesondere in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren. 85

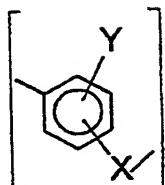
40. Verwendung von Materialverbunden gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 und 38 in Elektrolytkondensatoren. 90

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

**- Leerseite -**

## Abbildungen

## Formel (I)



X = (in beliebiger Reihenfolge)

O, CO, SO<sub>2</sub>, SO, S, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, O(CO), NH(CO),

Y = (in beliebiger Reihenfolge).

H, SO<sub>3</sub>M, PO<sub>3</sub>MM', COOM,

M, M' = H, NH<sub>4</sub>, Metalle.

Abb. 1

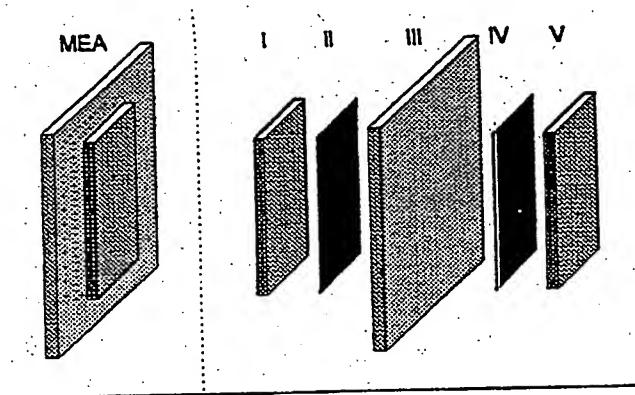


Abb. 2

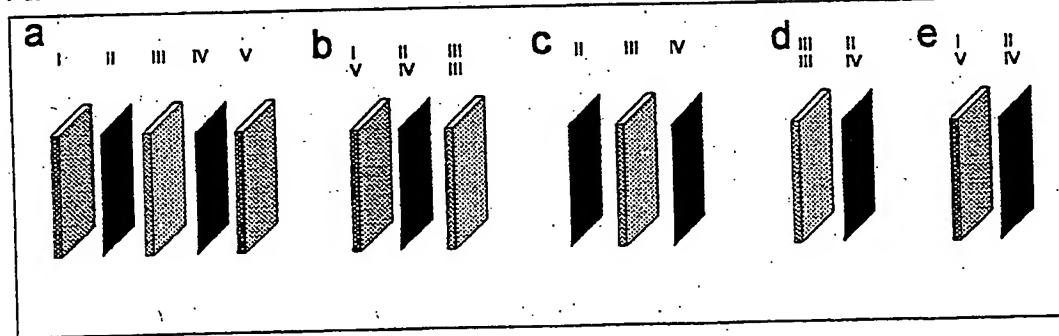


Abb. 3

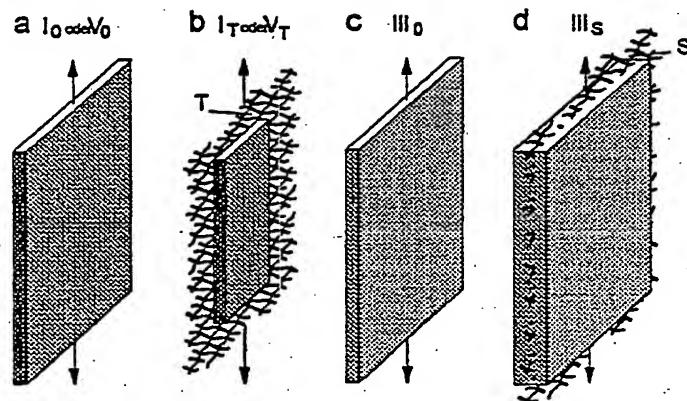


Abb. 4

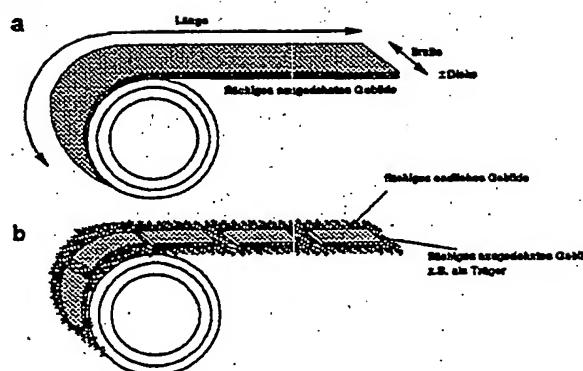


Abb. 5

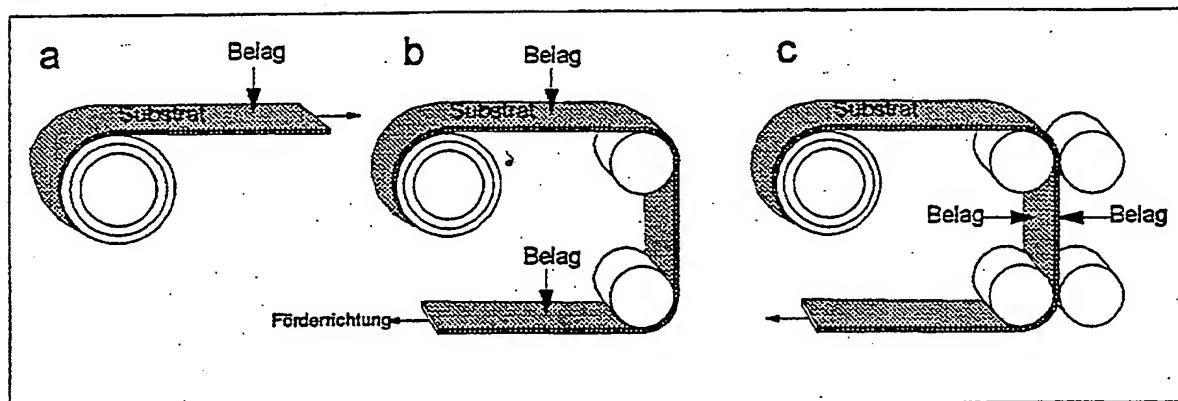


Abb. 6

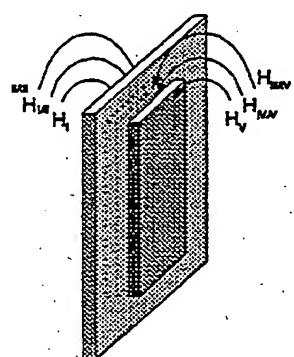


Abb. 7

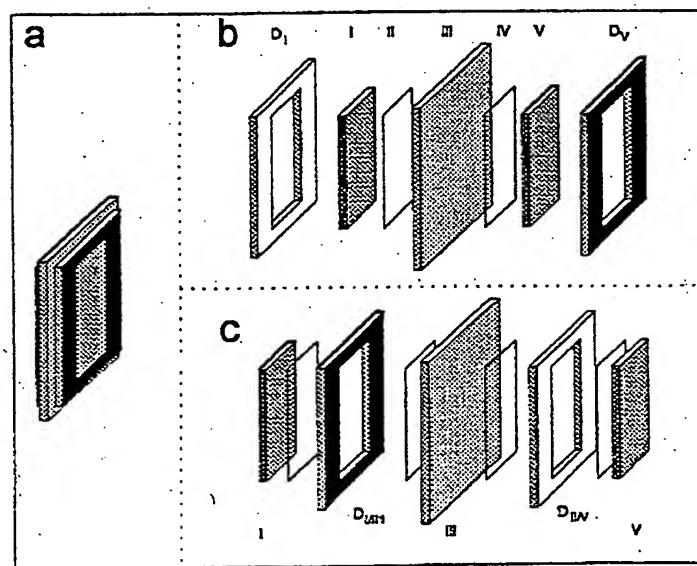


Abb. 8

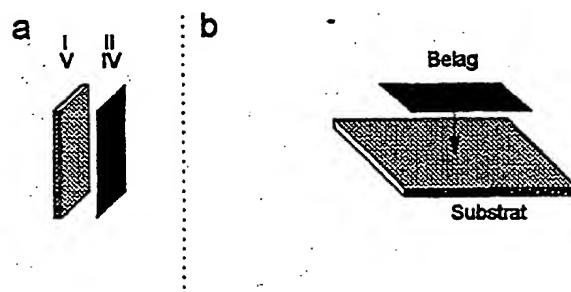


Abb. 9

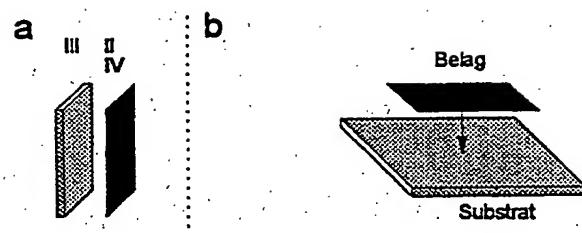


Abb. 10

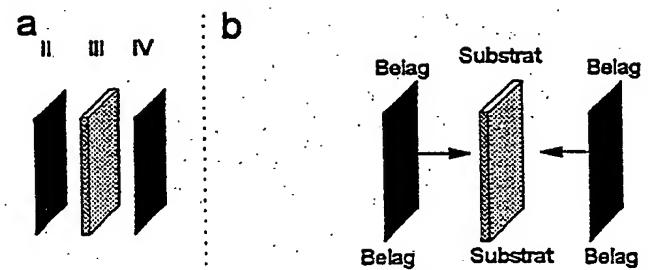


Abb. 11:

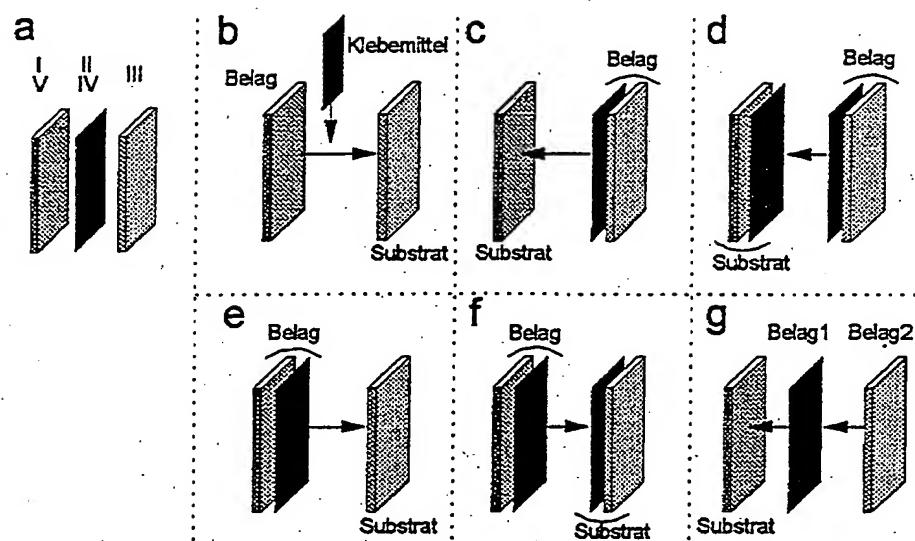


Abb. 12:

